

(5)

**METHOD OF PRODUCING ORGANOPOLYSILOXANE CONTAINING MERCAPTO GROUP AND RELEASING AGENT, LUBRICANT, AND GLOSSING AGENT USING THE ORGANOPOLYSILOXANE**

Patent number: JP2002030149  
Publication date: 2002-01-31  
Inventor: TAKARADA MITSUHIRO; OMURA NAOKI  
Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO  
Classification:  
- international: C08G77/28; C09G1/00; C09G1/16; C09K3/18; C10M107/50; C09K3/00; C08G77/00; C09G1/00; C09K3/18; C10M107/00; C09K3/00; (IPC1-7): C08G77/28; C09G1/00; C09G1/16; C09K3/00; C09K3/18; C10M107/50  
- european:  
Application number: JP20000217459 20000718  
Priority number(s): JP20000217459 20000718

Report a data error here

## Abstract of JP2002030149

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing an organopolysiloxane containing a mercapto group with a simple process in a short time and cheap, with relatively little by-produced low molecular siloxane, and requiring no operation like vacuum distillation, except for special purposes.  
**SOLUTION:** This organopolysiloxane containing a mercapto group is produced by reacting an  $\alpha$ - $\omega$ -dihydroxypolysiloxane (A) and a silane (B) containing a mercapto group shown by  $R_1OSiR_2R_3R_4$  in the presence of an acid or a base catalyst, and the product contains at least a unit shown by formula (3) and/or (4). In the formulae, R1 is a 1-10C monovalent hydrocarbon containing no sulfur atom, R2 is a monovalent organic group containing at least a mercapto group, R3 is an organic group shown by R1 or OR1, R4 is R1, OH or OR1, and p is an integer and  $5 \leq p \leq 2,000$ .

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30149

(P2002-30149A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G 77/28		C 0 8 G 77/28	4 H 0 2 0
C 0 9 G 1/00		C 0 9 G 1/00	A 4 H 1 0 4
1/16		1/16	4 J 0 3 5
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R
3/18	1 0 4	3/18	1 0 4
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-217459(P2000-217459)

(22) 出願日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 宝田 充弘

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 大村 直樹

東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信  
越化学工業株式会社内

(74) 代理人 100079304

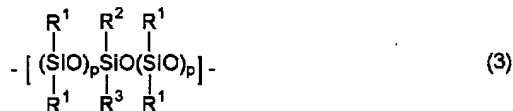
弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メルカプト基含有オルガノポリシロキサン<sup>1</sup>の製造方法並びに該オルガノポリシロキサンを用いた  
離型剤、潤滑剤及び艶出し剤

(57) 【要約】

【解決手段】 (A)  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジヒドロキシポリシロキサンと (B)  $R^1OSiR^2R^3R^4$  で示されるメルカプト基含有シランとを酸性又は塩基性触媒存在下、反応させることを特徴とする (3) 及び/又は (4) で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。



[ $R^1$ は硫黄原子を含まない $C_{1-10}$ の1価炭化水素、 $R^2$ はメルカプト基を少なくとも1つ含む1価有機基であり、 $R^3$ は $R^1$ 又は $-OR^1$ で表される有機基、 $R^4$ は $R^1$ ,  $OH$ 又は $OR^1$ を示す。 $p$ は $5 \leq p \leq 2,000$ の正数を表す。]

【効果】 本発明のメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法は、単純なプロセスにより短時間、安価であり、低分子シロキサンの副生成も比較的少なく、特殊な用途でなければ減圧留去等の操作も不要である。

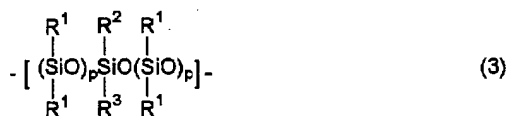
(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される $\alpha$ , $\omega$ -ジヒドロキシポリシロキサンと(B)下記一般式(2)で示されるメルカプト基含有シランとを酸性又は塩基性触媒存在下、反応させることを特徴とする下記一般式(3)及び/又は下記一般式(4)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

## 【化1】



〔ここで、 $\text{R}^1$ は硫黄原子を含まない置換又は非置換の炭素数1~10の1価炭化水素、 $\text{R}^2$ はメルカプト基を少なくとも1つ含む1価有機基であり、 $\text{R}^3$ は $\text{R}^1$ 又は $-\text{OR}^1$ で表される有機基、 $\text{R}^4$ は $\text{R}^1$ 、 $\text{OH}$ 又は $-\text{OR}^1$ を示す。 $p$ は $5 \leq p \leq 2,000$ の正数を表す。〕

【請求項2】 (A) 成分と(B)成分のモル比が、 $0.5 \leq (\text{A})$ のモル数/  $(\text{B})$ のモル数  $\leq 2.0$ である請求項1記載のメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2の製造方法で得られる一般式(3)及び/又は(4)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを主成分とする離型剤。

【請求項4】 請求項1又は2の製造方法で得られる一般式(3)及び/又は(4)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを主成分とする潤滑剤。

【請求項5】 請求項1又は2の製造方法で得られる一般式(3)及び/又は(4)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを主成分とする艶出し剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、離型剤、潤滑剤、撥水剤、皮革処理剤、艶出し剤等に応用できるメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法、並びに該オルガノポリシロキサンを主成分として用いた離型剤、

潤滑剤及び艶出し剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、各種プライマー、各種フィラー処理剤として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが広く応用されている。このものは、吸着性、接着性が高く、表面処理用カップリング剤や塗料用プライマー、成型物用プライマーとして汎用されているが、表面処理中に副生成するメタノールは環境汚染や引火、爆発等の問題を有している。

また、ジメチルポリシロキサンに代表されるシリコーンオイルは離型剤、撥水剤、潤滑剤等として広く応用されているが、これらの特性に耐久性を付与する目的でエポキシ基、アミノ基、メルカプト基等の有機基をポリシロキサン骨格に導入する方法が採られている。例えば、メルカプト基を導入する方法としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを加水分解してメトキシ基を含有しないオリゴマーあるいは末端のみがメトキシ基で封鎖されたオリゴマーを予め製造し、これと環状ポリシロキサンとを硫酸等の強酸で平衡化、中和することによって、側鎖にメルカプトプロピル基を含有するオルガノポリシロキサンが製造される。本法は工程が長く、重合や中和等煩雑であるのみならず、未反応環状ポリシロキサンが10~14%程度残存するので、低分子シロキサンが好ましくない用途では減圧による留去等の工程が必要になる。更に、濃硫酸やトリフルオロメタンスルホン酸等の強酸を使用して平衡化反応した場合、中和が不充分であると、微量の酸根が残存し、経時でクラッキングして環状低分子シロキサンを副生することがあり、折角低分子シロキサンを減圧留去しても、保存中で低分子が副生して不具合が生じるという問題点もあった。

【0003】 副生成メタノールを減らすために、特開平9-111188号公報では、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランと他のアルコキシシランとの共加水分解部分縮合物を提案しているが、工程が煩雑で、保護コーティング材や塗料用樹脂としての応用のみで、潤滑剤や離型剤としては不適であった。

【0004】 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、簡単かつ安価に、しかも低分子シロキサンの副生成を可及的に防止してメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを製造する方法並びにこのメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを主成分とする離型剤、潤滑剤及び艶出し剤を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、 $\alpha$ , $\omega$ -ジヒドロキシジオルガノポリシロキサンとメルカプト基含有オルガノオキシシランとを脱アルコール反応させることにより、メルカプト基含有有機基をシロキサン骨格にもったシロキサンが得られ、本化合物はポリシロキサン骨格とオルガノオキシ基の両方を兼ね備え

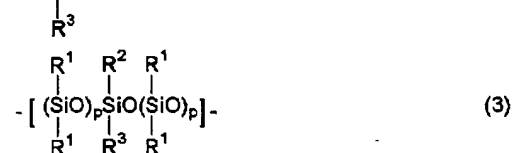
3

ているため、種々の基材に対して接着性があり、耐久性にもすぐれていること、また、原料の $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシオルガノシロキサンは安価であり、もう一方の原料であるメルカプト基含有オルガノオキシシランもまた、プライマーや各種コーティング剤として工業的に大量製造されているために、得られるメルカプト基をシロキサン骨格にもったシロキサンも従来の合成法によるものと比較して安価であり、更に製造工程中でアルコールを減圧留去するため最終製品にアルコールを含まず安全性にも優れていることを見出し、本発明をなすに至った。

【0006】即ち、本発明は、(A) 下記一般式(1)で示される $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリシロキサンと  
(B) 下記一般式(2)で示されるメルカプト基含有シランとを酸性又は塩基性触媒存在下、反応させることを特徴とする下記一般式(3)及び/又は下記一般式(4)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法を提供する。また、本発明は、該オルガノポリシロキサンを主成分とする離型剤、潤滑剤、及び艶出し剤を提供する。

【0007】

【化2】



【ここで、 $R^1$ は硫黄原子を含まない置換又は非置換の炭素数1~10の1価炭化水素、 $R^2$ はメルカプト基を少なくとも1つ含む1価有機基であり、 $R^3$ は $R^1$ 又は $-OR^1$ で表される有機基、 $R^4$ は $R^1$ 、 $OH$ 又は $OR^1$ を示す。 $p$ は $5 \leq p \leq 2$ 、000の正数を表す。】

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造に用いる第1の原料〔(A)成分〕は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0009】

【化3】

(3)

4



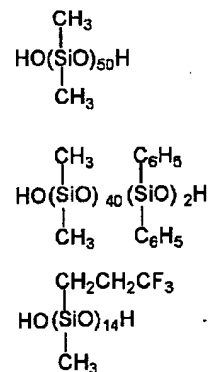
【0010】ここで、 $R^1$ は硫黄原子を含まない置換又は非置換の炭素数1~10の1価炭化水素基であり、複数の $R^1$ は互いに同一であっても異なってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；或いは、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基等を挙げることができる。これらの中で、特に $R^1$ の90モル%以上がメチル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基であることが好ましい。工業的には90モル%以上がメチル基であることがより好ましい。

【0011】また、 $p$ は $5 \leq p \leq 2$ 、000の正数である。 $p$ が5より小さいとシラノールが不安定であるために、後述する(B)成分との縮合反応と平行に、自己縮合反応が起こり、その結果サイクリックスが副成し易い。また2,000を超えると、メルカプト基の含有量が低下し、そのために接着性や耐久性が低下するので、 $p$ は、 $5 \leq p \leq 2$ 、000の正数である必要があり、好ましくは $10 \leq p \leq 500$ である。

【0012】(A)成分として具体的には、下記のものが例示される。

【0013】

【化4】



【0014】次に、第2の原料〔(B)成分〕は、下記一般式(2)で示されるメルカプト基含有オルガノオキシシランである。

【0015】

【化5】

5



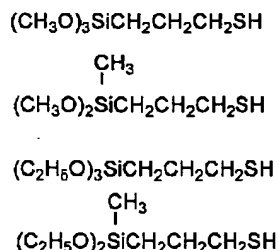
【0016】ここで、 $\text{R}^1$ は上記の通りであり、 $\text{R}^3$ は $\text{R}^1$ 又は $\text{OR}^1$ である。なお、 $\text{OR}^1$ 基としては、メトキシ \*  
 $-(\text{CH}_2)_n\text{SH}$

(式中、 $n$ は1~6の整数、好ましくは3である。)で示されるものが好ましい。

【0018】(B)成分としては、特に、ジオルガノオキシシラン、トリオルガノオキシシランが好ましく、下記のものを具体例として例示することができる。

【0019】

【化7】



【0020】本発明のメルカプト基含有オルガノポリシロキサン製造方法は、上記(A)、(B)成分を酸性もしくは塩基性触媒の存在下、脱アルコール反応させるものである。

【0021】(A)成分と(B)成分の反応条件は、

(A)成分のシラノールの反応性、(B)成分のオルガノオキシ基の反応性にもよるが、酸あるいは塩基性触媒存在下、一般に50~180℃の反応温度で、3~20時間おこなうことが好ましい。この反応により、容易にメルカプト基含有ポリシロキサンを得ることができる。なお、本反応を効率よく進行させるためには、系内から副生成するアルコールを除去しながら反応させることが好ましい。シラノール基とオルガノオキシ基の縮合触媒としては塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、蔞酸等の有機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、あるいはそのシリコネート化合物、その他水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物が例示され、特に水酸化カリウムあるいはカリウムシリコネートが好適である。この触媒の添加量は、(A)、(B)成分の合計量に対して10~5,000ppmの範囲であることが好ましく、100~2,000ppmがより好ましい。また、脱アルコール反応終了後、所定の塩基或いは酸性化合物で中和し、中和塩は濾別しておくのが好ましい。本発明の反応に溶媒は特に必要ないが、(A)成分の粘度が高い場合、もしくは生成物の粘度が高い場合は、トルエン、キシレン等の溶媒を用いて反応を行っても差し支え

(4)

6

\* 基、エトキシ基、プロポキシ基等が例示されるが、

(A)成分の反応性からメトキシ基が最も好ましい。

【0017】 $\text{R}^2$ はメルカプト基を少なくとも1つ含む有機基であり、特に下記式(5)

【化6】

(5)

ない。

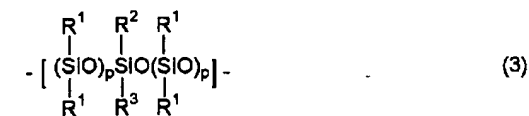
【0022】(A)成分と(B)成分のモル比において、(A)/(B)が2より大きい場合は、メルカプト基を含有しないポリシロキサンが多く残ってしまうおそれがあり、また、0.5より小さいと、(B)成分が残留してしまうおそれがあるので、好ましくは0.5 ≤ (A)/(B) ≤ 2.0である。

【0023】本発明に於いては、(B)成分のほかに、酸あるいは塩基性触媒と非反応性の他のアルコキシシランを併用することも可能で、フェニルアルコキシシラン、フルオロアルキルアルコキシシラン、4級アンモニウム塩基含有アルコキシシラン等が例示される。更に、本発明において得られるメルカプト基含有ポリシロキサンを、イソシアネート基含有有機化合物やエポキシ基含有有機化合物等により変性したり架橋することも任意である。後述する一般式(3)及び/又は(4)の末端基がシラノールの場合、保存安定性を高めるために、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等の低級アルコールを微量加えることが出来る。更に、トリメチルシラノール、トリメチルクロロシラン、N、O-(ビストリメチルシリル)アセトアミド等のシリル化剤でシラノール基をシリル化して、末端をトリメチルシリル基で封鎖し、粘度上昇を抑制したり、加熱時の安定化をはかることも可能である。

【0024】本発明で得られるオルガノポリシロキサンは、下記一般式(3)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有ポリシロキサン及び/又は下記一般式(4)で示されるポリマー末端を少なくとも1つ含むメルカプト基含有ポリシロキサンである。

【0025】

【化8】



( $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $p$ は上記の通り。 $\text{R}^4$ は $\text{R}^1$ , OH又は $\text{OR}^1$ を示す。)

【0026】一般式(3)で示される単位を少なくとも1つ含むメルカプト基含有ポリシロキサン末端基は任意

(5)

7

8

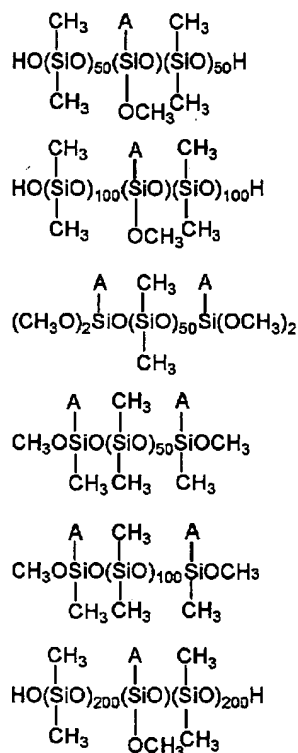
であり、上記一般式(5)で示されるメルカプト基含有のシリル基、ジアルキルヒドロキシシリル基、アルキルジアルコキシシリル基、ジアルキルアルコキシ基等が例示されるが、安定性の点からジアルキルヒドロキシシリル基、トリアルキルシリル基、アルキルジアルコキシシリル基が好ましい。

【0027】本発明で得られるメルカプト基含有ポリシロキサンとしては、下記のを例示することができる。

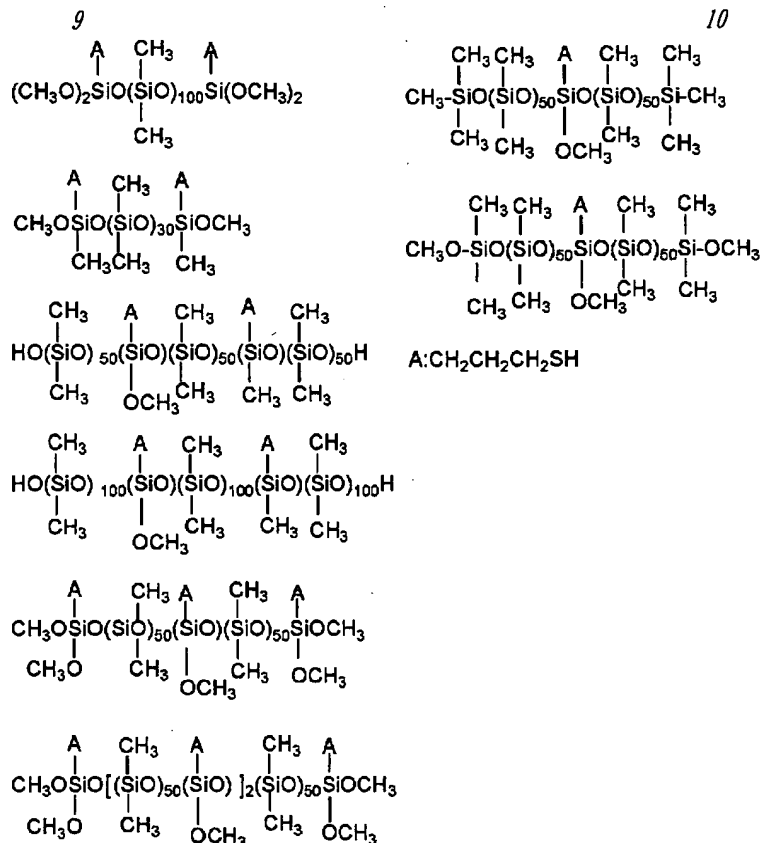
【0028】

10

【化9】



(6)



【0030】本発明のメルカプト基含有オルガノポリシロキサンを主成分とする組成物は、耐久性のある潤滑剤、離型剤、艶出し剤として応用でき、具体的にはカーワックス添加剤、繊維処理用柔軟剤、繊維用撥水剤、成型金型用離型剤、艶出し用皮革処理剤、皮革用潤滑剤、家具・床用艶出し剤、塩ビレザー用艶出し剤、ウレタンレザー用艶出し剤、複写機用フューザーオイル、建築用撥水剤、ガラス用撥水剤等に展開可能である。このオルガノポリシロキサンを用いた組成物は、無溶剤状態で取り扱うことができ、また場合によってはトルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ミネラルターベン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの有機溶剤に溶解させたもの或いはノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性界面活性剤などを用いて乳化物として扱うことも可能である。これらの乳化剤として特に限定はないが、例えば非イオン性界面活性剤としては、エトキシ化高級アルコール、エトキシ化アルキルフェノール、多価アルコール脂肪酸エステル、エトキシ化多価アルコール脂肪酸エステル、エトキシ化脂肪酸、エトキシ化脂肪酸アミド、ソルビトール、ソルビタン脂肪酸エステル、エトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が挙げられ、そのHLBは5～20の範囲内にあることが好ましく、特に10～16の範囲内であることが好ましい。また、アニオン性乳化剤の例としては、高級アルコール硫酸エ

ステル塩、アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩、エトキシ化高級アルコール硫酸エステル塩、エトキシ化アルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、エトキシ化高級アルコールリン酸塩等が挙げられ、カチオン性乳化剤の例としては、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルアミン塩酸塩、ココナットアミンアセテート、アルキルアミンアセテート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。両性界面活性剤としては例えば、*N*-アシルアミドプロピル-N, *N*-ジメチルアンモニオベタイン類、*N*-アシルアミドプロピル-N, *N'*-ジメチル-N'-β-ヒドロキシプロピルアンモニオベタイン類等が例示される。また、その使用量は、本発明のオルガノポリシロキサン100重量部に対し、5～50重量部が好ましく、より好ましくは10～30重量部である。また乳化の際、水の使用量は固定濃度が10～80重量%となるようにすれば良く、好ましくは20～60重量%となるような量である。

【0031】上記の乳化物は従来公知の方法で得ることができ、本発明におけるオルガノポリシロキサンと界面活性剤を混合し、これをホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサー、万能混合機（商品名）、ウルトラミキサー（商品名）、プラネタリーミキサー（商品名）、コンビミックス（商品名）、三本ローリミキサーなどの乳化機で乳化すればよい。

(7)

11

【0032】本発明の離型剤、潤滑剤、艶出し剤等の組成物を用いて各種機材を処理或いはコーティングするには、これらの組成物を所定の濃度に調節し、スプレー、浸漬、フローコート、ロールコート等が利用される。より耐久性を高める上で、各種基材に処理或いはコーティング後、80～180℃で1～10分程度、加熱処理するのも有効である。

【0033】更に、本発明のメルカプト基含有オルガノポリシロキサンは、アクリル系樹脂変性用中間体、ウレタン樹脂改質用中間体としての応用も可能で、変性することによりアクリル樹脂やウレタン樹脂に滑り性、離型性、撥水性、光沢等を付与することが出来る。

【0034】

【発明の効果】本発明のメルカプト基含有オルガノポリシロキサンの製造方法は、単純なプロセスにより短時間、安価であり、低分子シロキサンの副生成も比較的小なく、特殊な用途でなければ減圧留去等の操作も不要である。更に濃硫酸等の強酸を使用しないので、中和不十分による微量残存する酸根の心配もない。本製造法で得られたメルカプト基含有オルガノポリシロキサンは安価、耐久性のある離型剤、潤滑剤、艶出し剤として有用である。

【0035】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによってのみ限定されるものではない。なお、実施例中の粘度はすべて25℃における値である。また、下記例で、構造解析は下記方法により行った。

<<sup>29</sup>Si-NMRによる構造解析>サンプル1.5g、トルエン1.35g、ベンゼン-d<sub>6</sub> 0.15g、緩和試薬としてのトリス-(2,4-ペンタンジオネート)クロミウム0.04gを均一に溶解し、直径10m

12

mのサンプルチューブに満たし、Lambda 300WB (JEOL)を用い、600～3000回積算することにより<sup>29</sup>Si-NMRのピークを観測した。

<<sup>1</sup>H-NMRによる構造解析>サンプル0.015g、重クロロホルム1.5gを均一に溶解し、直径5mmのサンプルチューブに満たし、Lambda 300WB (JEOL)を用い、32回積算することにより<sup>1</sup>H-NMRのピークを観測した。

【0036】【実施例1】冷却管及び温度計を備えた1000mlガラスフラスコに(A)成分として平均構造式(6)で示されるα,ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン745.1g (0.200mol)

【化11】



及び(B)成分として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン19.6g (0.100mol)、50%水酸化カリウム水溶液0.32g (0.0029mol)を仕込み、窒素通気下で80℃で2時間反応させた。反応が進むに連れて、粘度上昇が観測された。その後酢酸を0.32g (0.0053mol)添加し、室温で2時間攪拌し、中和を行った。その結果、粘稠な無色透明の油状物が得られた。これを生成物(A-1)とする。この油状物について、<sup>29</sup>Si-NMRによる構造同定を行った。その結果、原料である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのピーク(-43.4ppm)は消滅しており、すべてのシランが反応していた。ピークの帰属は表1の通りであった。

【0037】

【表1】



(8)

13

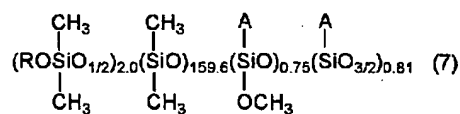
14

ケミカルシフト (ppm)	積分比によるケイ素数	帰属
-12.5	2.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{RO-Si-O-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{R: H, CH}_3$
-22.5	159.60	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-O-Si-O-} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
-59.9	0.75	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\   \\ \text{-O-Si-O-} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
-69.2	0.81	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\   \\ \text{-O-Si-O-} \\   \\ \text{O-} \end{array}$

【0038】この分析結果と反応経路、及び $^1\text{H-NMR}$ による $\text{Si-CH}_3$ 、 $\text{Si-CH}_2$ -ピークの分析の結果、得られた油状物は、以下の平均構造式(7)で示されるものであることが判った。揮発分、回転粘度の測定結果を表2に示す。

【0039】

【化12】

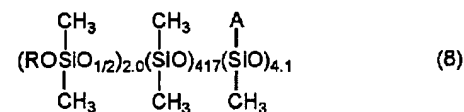


A:  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$   
R:  $\text{H, CH}_3$

【0040】【実施例2】実施例1で、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりに3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを18.0g (0.100mol)、50%水酸化カリウム水溶液0.20g (0.0018mol)、酢酸0.20g (0.0033mol)、反応時間を90℃で5時間とした以外は実施例1と同様の操作を行った。その結果、粘稠な無色透明の油状物が得られた。これを生成物(A-2)とする。得られた生成物について、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 及び $^1\text{H-NMR}$ による構造同定を行ったところ、以下の平均構造式(8)で示されるものであることが判った。 $^{29}\text{Si-NMR}$ の分析の結果、原料の3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランは全て反応していることが判明した。揮発分、回転粘度の測定結果を表2に示す。

【0041】

【化13】



A:  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$   
R:  $\text{H, CH}_3$

【0042】【比較例1】2000mlの還流管、温度計を備えたフラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン1112.2g (3.75mol)及び1, 3, 5, 7-テトラキス[γ-メルカプトプロピル]-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン7.5g (0.0125mol)を仕込み、窒素通気下で120℃で2時間脱水を行った。3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン18.0g (0.100mol)を添加し、次いで平均構造式(9)で示される触媒を0.54g (0.0010mol)添加し、150℃で6時間反応させることにより重合を行った。

【0043】

【化14】



【0044】重合終了後、90℃に冷却しエチレンクロルヒドリンを1.61g (0.020mol)添加し、90℃で2時間反応させることにより中和を行った。反応終了後、粘稠な無色透明の油状物が得られた。得られた生成物を(A-3)とする。得られた生成物について、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、及び $^1\text{H-NMR}$ による構造同定を行ったところ、以下の平均構造式(10)で示されるものであることが判った。揮発分、回転粘度の測定結果

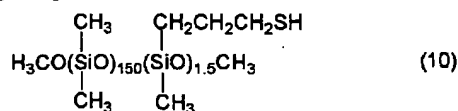
(9)

15

を表2に示す。

【0045】

【化15】



【0046】【比較例2】比較例1で得られた生成物A-3を、5mmHgの減圧下で120℃で4時間ストリップすることにより、低分子の少ない粘稠な無色透明の油状物(A-4)が得られた。得られたオイルについて揮発分、回転粘度の測定結果を表2に示す。

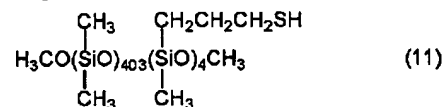
【0047】【比較例3】比較例1でオクタメチルシクロテトラシロキサン1483g、1, 3, 5, 7-テトラキス[γ-メルカプトプロピル]-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン22.56g(0.20mol)、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン9.02gとした以外は合成例3と同様

16

の操作を行なった。生成物を(A-5)とする。得られた生成物について、<sup>29</sup>Si-NMR、及び<sup>1</sup>H-NMRによる構造同定を行ったところ、以下の平均構造式(11)で示されるものであることが判った。揮発分、回転粘度の測定結果を表2に示す。

【0048】

【化16】



【0049】【比較例4】比較例3で得られた生成物A-5を、5mmHgの減圧下で120℃で4時間ストリップすることにより、低分子の少ない粘稠な無色透明の油状物(A-6)が得られた。得られたオイルについて揮発分、回転粘度の測定結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
メルカプト含有ポリシロキサン	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
揮発分(%) (105℃/3時間)	0.7	0.8	12.9	2.1	13.1	0.3
粘度(mPa·s)	1186	2960	547	740	2240	3010

【0051】【実施例3, 4, 比較例5~8】実施例1で合成したメルカプト含有ポリシロキサン(A-1)2.0gを20cm四方の綿布にしみ込ませ、5mm厚のなめし牛皮革に塗布した。塗布後、新しい綿布により一定条件で磨き、感触や光沢を観察した。更に新しい綿布で20分間一定条件で磨き、その後の感触、光沢の変化を観察した。これを実施例3とする。結果を表3に示

す。

【0052】同様にメルカプト含有ポリシロキサン(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)に関して、同様の操作を行い、初期と、20分間磨いた特性を評価した。

【0053】

【表3】

	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
メルカプト含有ポリシロキサン	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
初期光沢	良好	良好	良好	良好	良好	良好
初期感触	良好	良好	やや劣る	良好	やや劣る	良好
20分磨き後 光沢	良好	良好	劣る	やや劣る	劣る	やや劣る
20分磨き後 感触	良好	良好	劣る	やや劣る	劣る	やや劣る

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C10M 107/50

識別記号

FI

C10M 107/50

テマコード(参考)

Fターム(参考) 4H020 BA32 BA33  
4H104 CJ13A LA20  
4J035 BA01 CA261 LB06 LB07  
LB09 LB11